

DERWENT-ACC-NO: 1989-135579

DERWENT-WEEK: 198918

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-sensitive transfer ink for
heat-sensitive recording
system - comprises carbon black
treated with at least one
of poly:amine and/or modified
poly:amine

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD[JAPC]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0238622 (September 25, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 01081874 A		March 28, 1989
005	N/A	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 01081874A	N/A	
1987JP-0238622	September 25, 1987	

INT-CL (IPC): C09D011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01081874A

BASIC-ABSTRACT:

The ink comprises carbon black treated with one or two or
more of polyamine
and/or modified polyamine.

USE/ADVANTAGE - The surface of carbon black can be
effectively treated with the
polyamine or modified polyamine, and these polymers have
good compatibility
with various solvents, wax and resins. The carbon black
with these polymers

can therefore be uniformly microdispersed in the heat-sensitive transfer ink, and the carbon black has a high affinity for the component of ink binder through the polymer, and consequently, the use of this ink can give recorded images with high quality and excellent durability.

In an example, carbon black (30 wt. pts.) surface-treated with polyethyleneimine at 150 deg. C for 20 min. was blended with polycarbonate binder (70 wt. pts.) to obtain the heat-sensitive transfer ink. As a result of observation on dispersibility of the ink under a microscope, it proved that the ink has good dispersibility, and the printing test by thermal printer showed that the ink gave high quality images.

DERWENT-CLASS: A97 G05

CPI-CODES: A08-M01A; A12-W07F; G05-F01;

⑯ 公開特許公報 (A) 昭64-81874

⑯ Int. Cl. 4
C 09 D 11/02識別記号
104
PTA府内整理番号
8416-4J

⑯ 公開 昭和64年(1989)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 感熱転写インキ

⑯ 特願 昭62-238622

⑯ 出願 昭62(1987)9月25日

⑯ 発明者 泉 林 益 次	大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
⑯ 発明者 川 村 清	大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
⑯ 発明者 谷 森 滋	大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
⑯ 発明者 有 田 義 広	大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
⑯ 出願人 日本触媒化学工業株式会社	大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

感熱転写インキ

2. 特許請求の範囲

1. ポリアミン及び/又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたカーボンブラックを含有することを特徴とする感熱転写インキ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感熱転写インキシートに用いられる感熱転写インキに関するもの。

(従来の技術)

感熱転写記録はノンインパクト記録の1種であって無騒音である、装置が簡単である、低コストである等の特長を備えているため近年益々利用が拡大しつつある記録方式である。感熱記録方式は、インキシート上のインキ層が加熱溶融されて被記録材(紙、プラスチックシートなど)上に転写されることによって記録されるものであり、該イン

キ層は、通常天然または合成ワックスにカーボンブラックなどの着色剤を分散させ、更に必要な添加剤を加えた組成物から成り立っている。一般にカーボンブラック(以下CBと記す)はインキや塗料のペインダー中に微細に均一分散させることの難かしい顔料であるが、感熱転写インキのペインダー成分として最も広く用いられているワックスに均一微細分散することは特に困難であることが知られている。この点を改良するために、ビニル重合体でCBを分散したマスター パッチを作つてこれをワックスと混合する方法などが提案されているが、その効果は不充分なものであり、又、CBの分散性を改良するために、例えばCBにステレン等のビニルモノマーをグラフト化する方法も知られているが、これもビニルモノマーのCBに対するグラフト化率が低いなどの理由で分散性改良効果は充分なものではなく、より優れたCBの分散性改良法が求められていた。

更に、ワックスをペインダーとする感熱転写インキは、記録面の耐引かき性が不充分であり、

画像の耐久性にも問題を有していた。

(本発明が改良しようとする問題点)

本発明の目的は前記の欠点のない感熱転写インキ、即ち、CBの分散性が良好で、画像品位が高く、画像の耐久性の優れた感熱転写インキを開発することにある。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明者らは、CBの分散性及び記録画像の耐久性について脱意検討を行った結果、ポリアミン及び/又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBを使用することにより前記目的が達成されることを見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明はポリアミン及び/又はポリアミンの変性物1種または2種以上で処理されたCBを含有することを特徴とする感熱転写インキに関するものである。

本発明に用いられるポリアミンとは分子量200以上好ましくは300以上でポリアルキレンポリアミン部分を有するポリマーであり、アシリジン化合物を開環重合して得られるホモポリマー、コ

と α -オレフィンオキシドとの反応物、ポリアミンと脂肪族あるいは芳香族カルボン酸またはその無水物との反応物である部分あるいは全アミド化ポリアミン、ポリアミンとアルキルハライドとの反応物である部分あるいは全4級化ポリアミン、ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応物等であり、中でも前記と同じ理由でポリアミンがポリエチレンイミンであるものが好適である。

本発明におけるCBとしてはコンタクト法、フーネス法、サーマル法等の通常公知の方法によって製造されたCBが使用出来るが、その表面に官能基としてカルボキシル基や水酸基及び/又はキノン基を含有するCBを使用するとポリアミン及び/又はポリアミンの変性物との親和性がすぐれているため、分散性にすぐれた処理されたCBが得られるので好ましい。

本発明に於て表面処理されたCBを製造する方法としては、例えば

(1) CBとポリアミン及び/又はポリアミンの変性物の一種又は二種以上(以下、該ポリマーとい

ポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーである。例えば、

① エチレンイミン、プロピレンイミンをそれぞれ単独重合して得られるポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、

② それらアシリジン化合物を共重合して得られるコポリマー、

③ 脂肪族あるいは芳香族カルボン酸とエチレントリアミンとの重結合反応物であるポリアミドポリアミンおよび更にアシリジン化合物をグラフト重合したポリアミドポリアミン、

④ ポリアルキレンオキシドとエビハロヒドリンとの反応物であるハロヒドリン末端ポリアルキレンオキシドにアシリジン化合物を付加重合して得られるブロックポリマー、

等であり、中でもポリエチレンイミンが安価で工業的にも入手しやすく好適である。

ポリアミンの変性物とは、これらポリアミンから誘導される変性物のことであり、例えばポリアミンとエビハロヒドリンとの反応物、ポリアミン

と α -オレフィンオキシドとの反応物、ポリアミンと脂肪族あるいは芳香族カルボン酸またはその無水物との反応物である部分あるいは全アミド化ポリアミン、ポリアミンとアルキルハライドとの反応物である部分あるいは全4級化ポリアミン、ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応物等であり、中でも前記と同じ理由でポリアミンがポリエチレンイミンであるものが好適である。

(2) 適当な溶媒中でCBと該ポリマーとを、0~300℃、好ましくは0~250℃の温度条件下で攪拌混合し、溶媒を適当な方法で除去、乾燥する方法、

(3) 後述の感熱転写インキに用いるバインダー成分の存在下でCBと該ポリマーとを0~300℃、好ましくは20~250℃の温度条件下で攪拌混合する方法、等があげられる。

CBを該ポリマーで処理する際の温度は前記の条件下で行うが、300℃以上の場合には、該ポリマーの変質等がおこり好ましくない。

本発明において処理されたCBを得るに際し、CBと該ポリマーとの比率は制限ないが、CBの表面処理を均一に行い、CBと該ポリマーとを強固に結合させ、得られた処理CBの感熱転写インキ中の分散性を高めるために、CB/該ポリマーの比率は重量比で100/1~100/1000とするのが好ま

しく、100/5～100/500の範囲とするのがより好ましい。

また、CBを該ポリマーで処理するに際しては必要により抗酸化剤、熱安定剤、界面活性剤、潤滑剤、該ポリマー以外のポリマーを併用してもよいし、CBを該ポリマーで処理した後、抗酸化剤、熱安定剤等を適時加えることも出来る。

このようにして得られた表面が処理されたCBはインキのバインダー成分に極めて容易に溶解、分散するのでCBが均一にミクロ分散した感熱転写インキを得ることができる。感熱転写インキのバインダー成分は従来から公知のバインダーがそのまま使用され、例えばカルナバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックス、低分子量ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等の天然又は合成ワックス；ポリスルフォエーテル、ポリカーボネート、ポリステレン、シリコン樹脂、アクリル系樹脂等の合成樹脂が挙げられる。

ーター等、公知の手法によって塗布することができ品質の優れた感熱転写インキシートを得る事ができる。

(発明の効果)

本発明の感熱転写インキは、ポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種又は2種以上で処理されたCBを含有するものである。該ポリマーはCBの表面を極めて効率よく処理することができるものであり、又、各種の溶剤、ワックス、樹脂との相溶性がよいものであるので、これで処理されたCBは感熱転写インキ中で極めて均一にミクロ分散しており、しかもCBとインキのバインダー成分とが該ポリマーを介して高い親和性を有してなるものである。そのために本発明の感熱転写インキを用いて記録した画像は極めて高い品位を有し、かつ耐久性に優れているものである。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。尚、例中の部は重量部を、%は重量%を

表面処理されたCBのバインダー成分への分散は極めて容易でありポールミルやロールミル等の練合機を用いて高剪断力下に練合する必要はなく各種の形状の羽根付き攪拌機、スタティックミキサー、溶融混合機等の攪拌機を用いて低剪断力下に混合するだけでよい。又、該ポリマーによるCBの表面処理を先に方法の(3)として記したようにバインダー成分の存在下で行えば一挙に感熱転写インキを得ることができる。更に、該ポリマーとしてインキのバインダーに適したものを選択すれば、他のバインダー成分を加えることなく処理されたCBをそのまま感熱転写インキとして使用することができる。感熱転写インキ中のCBの量は特に限定されないが通常は5～30重量%の範囲とするのが好ましい。更に前記成分の他、必要であれば公知の添加剤を加えてもよい。

本発明の感熱転写インキはPETフィルム、ポリイミドフィルム、コンデンサー紙、綿織物、アルミ箔等に代表される支持体にホットメルトコーティング、リバースロールコーティング、グラビアロールコ

それぞれ示す。

参考例1～5

表1に示すCBとポリアミン或いはその変性物をラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて第1表に示す温度、時間条件下に100 rpmで混練反応し、冷却後粉碎して表面処理されたCB(1)～(5)を得た。

第 1 表

参考例 番	表面処理 されたCB 部	CB (A)	ポリアミン或いはその変性物(B)	A/B 重量比	処理時間 - 時間
1	(1)	MA-600 (三塗化成 工業製)	ポリエレンimin(日本触媒化字 工業製 エポミン® SP-300 分子量約3万)	1/1	150°C -20分
2	(2)	"	エポミン® SP-012(分子量1200) /オレフィンオキシド(ダイセバヒ化字 A/E-X24)=1/5(重量比)付加物	1/1.5	150°C -30分
3	(3)	"	エポミン® SP-006(分子量600) /ステアリン酸=1/4(重量比) 付加物	2/1	150°C -30分
4	(4)	MA-100R (三塗化成 工業製)	エポミン® SP-012/エピクロロヒドリン /A/E-X24=1/0.3/3(重量比) 付加物	1/1	180°C -10分
5	(5)	"	エポミン® SP-012/A/E-X24/TG /ルアミド/エピクロロヒドリン=1/2.3 /0.4/0.4(重量比)付加物	1/1	150°C -30分

【1】～【5】、比較用【1】のインキは各成分を100°Cで30分間攪拌混合することによって調製し、比較用【2】のインキは各成分を100°Cで30分間攪拌混合したのち、3本ロールミルで混練して調製した。

実施例 2

CB MA-600 1部、エポミン SP-012/ステアリン酸=1/5(重量比)付加物1部、カルナバワックス4部を用いる他は参考例1と同様の操作をくり返して表面処理されたCB(6)を含有する感熱転写インキ【6】を得た。

実施例 3

CB MA-600 1部、エポミン SP-012/アクリルアミド/ステアリン酸/ベヘン酸=1/0.4/2.0/2.5(重量比)付加物4部を用いる他は参考例1と同様の操作をくり返して表面処理されたCB(7)を得た。これを感熱転写インキ【7】とする。

実施例 4

実施例1～3で得られた各インキをガラス板上にうすく塗布してCBの分散状態を顕微鏡で観察

比較参考例 1

公知のCB表面処理法であるビニルモノマーのCBへのグラフト化を行った。ステレン20部とCB MA-600 10部を窒素ガス気流下、140°Cで5時間加熱した後、冷却し、メタノール中に再沈漫して、比較用の表面処理されたCB(1)を得た。

実施例 1

参考例1～5で得られた表面処理されたCB(1)～(5)及び比較参考例1で得られた比較用の表面処理されたCB(1)、未処理のCB MA-600を第2表に示したバインダー成分と混合して、感熱転写インキを調整した。

第 2 表

感熱転写 インキ名	表面処理されたCB		バインダー成分	
	名	量(部)	種類	量(部)
【1】	(1)	30	ポリカーボネート	70
【2】	(2)	40	カルナバワックス	60
【3】	(3)	30	"	70
【4】	(4)	30	パラフィンワックス	70
【5】	(5)	30	カルナバワックス	70
比較用【1】	比較用(1)	45	"	55
"【2】	未処理CB	15	"	85

し、分散性の良否を○～×で評価した。結果を第3表に示す。

第 3 表

感熱転写インキ名	分散性
【1】	○
【2】	○
【3】	○
【4】	○
【5】	○
【6】	○
【7】	○
比較用【1】	×
"【2】	△

実施例 2

実施例1～3で得られた各感熱転写インキを厚さ6μmの2軸延伸PETフィルムにインキ層の乾燥膜厚が4μm厚になるように塗布した。塗布は各インキに適した温度に加温してインキを流动状態とし、ワイドバーを用いて行なった。得られた感熱転写シートをサーマルプリンターに接続して普通紙に対して印刷した。画像の品位を解像度と白抜けの有無を合わせて評価し3点(良)～1点(不

良)の5段階評価を行なった。更に画像の引っかき強度を片方の端が直径1.5mmの半球状のステンレス棒に100gの荷重をかけて画像面を擦り、傷のつく程度を○~×で評価した。結果を第4表に示す。

第4表

使用した感熱転写インキNo	印字の品位(点)	引っかき強度
[1]	5	○
[2]	5	○~△
[3]	5	○~△
[4]	5	○
[5]	5	○
[6]	5	○~△
[7]	5	○
比較用[1]	2	△~×
* [2]	3	×

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1頁の続き

②発明者 佐野 楢則 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内